

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung



Aktenzeichen: 102 37 744.8

Anmeldetag: 17. August 2002

Anmelder/Inhaber: DaimlerChrysler AG, Stuttgart/DE

Bezeichnung: Reaktorsystem zur Wasserstofferzeugung

IPC: C 01 B 3/38

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

DaimlerChrysler AG

Quermann

13.08.02

Reaktorsystem zur Wasserstofferzeugung

Die Erfindung betrifft ein Reaktorsystem zur Wasserstoff-
erzeugung aus einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoff-
Derivat durch autotherme Reformierung.

Generell kennt man zur Wasserstofferzeugung aus flüssigen
Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoff-Derivaten drei
Verfahren.

Erstens Dampfreformierung, bei der Wasserdampf mit einem
Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoff-Derivat unter
Ausschluss von Sauerstoff in einer endothermen Reaktion an
einem Katalysator in wasserstoffreiches Gas umgewandelt wird.

Zweitens partielle Oxidation, die als nicht-katalytischer,
exothermer Prozess bei Temperaturen von 1100 °C bis 1500 °C
betrieben wird, wobei die Temperatur mit Einsatz eines
Katalysators abgesenkt werden kann.

Drittens autotherme Reformierung, die eine Kombination der
partiellen Oxidation und der Dampfreformierung ist. Bei der
autothermen Reformierung wird in Anwesenheit von Oxidations-
katalysatoren ein Teil des Brennstoffes durch kontrollierte
Zugabe von Sauerstoff oxidiert. Die bei der Oxidation frei
werdende Energie wird für die parallel ablaufende, endotherme
Dampfreformierung benötigt. Die sich einstellende Temperatur
liegt zwischen denen der partiellen Oxidation und der
Dampfreformierung.

Allen Verfahren ist gemeinsam, dass die Umsetzungsreaktion - katalytisch oder nicht - eine Mindesttemperatur benötigt, auf die der Reaktor und ggf. weitere Komponenten erwärmt werden müssen, bevor die Wasserstofferzeugung beginnen kann, bzw. auf der sie in Betriebspausen gehalten werden müssen, damit die Wasserstofferzeugung möglichst schnell wieder aufgenommen werden kann.

Insbesondere bei der Wasserstoffversorgung von mobilen Brennstoffzellensystemen wie zum Beispiel in brennstoffzellengetriebenen Kraftfahrzeugen ist es wichtig, dass die zur Erwärmung des Reaktors benötigte Energie bei geringem Speicherbedarf leicht zur Verfügung steht.

Aus der DE-A-19 754 013 ist eine Dampfreformierungsanlage bekannt, bei der der Katalysatorträger mit Katalysator mittels elektrischer Heizmittel auf Betriebstemperatur gebracht wird.

Noch weniger Speicheraufwand hinsichtlich Masse und Volumen gibt es bei Verwendung eines Startbrenners, in dem der gleiche Kohlenwasserstoff, wie ihn der Reaktor verwendet und der bei brennstoffzellengetriebenen Kraftfahrzeugen bevorzugt ein flüssiger Kohlenwasserstoff ist, mit Luft verbrannt wird, wobei die Abwärme des Startbrenners zur Erwärmung des Reaktors verwendet wird.

Ein Startbrenner bei einer Dampfreformierungsanlage ist aus der US-4 473 622 bekannt. Damit der Katalysator durch den Startbrenner nicht überhitzt und damit geschädigt wird, wird der Heißgasstrom des Startbrenners durch Wassereindüsung temperaturgeregelt.

Aus der DE-A-19 944 540 ist ein Reaktorsystem zur autothermen Reformierung eines Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoff-

Derivats mit den im Oberbegriff von Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen bekannt.

Die in Patentanspruch 1 angegebene Erfindung ermöglicht es, den autothermen Reaktor und weitere Komponenten des Reaktorsystems auf eine besonders einfache und wenig Masse beanspruchende Weise auf Betriebstemperatur zu bringen, indem an Stelle einer elektrischen Heizung ein Startbrenner verwendet wird, dessen Heißgasstrom nicht durch die bei Dampfreformierung bekannte Wassereindüsung, sondern mittels Bypass-Luft temperaturgeregelt wird.

Der Heißgasstrom des Startbrenners kann auf verschiedene Arten zur Beheizung des Reaktors verwendet werden.

Erstens zur indirekten Beheizung, indem der temperaturgeregelte Heißgasstrom so geführt wird, dass er den autothermen Reaktor ohne stofflichen Kontakt mit dem Katalysatormaterial erwärmt, indem er in den Raum um das Reaktorsystem geleitet wird und dessen Komponenten gewissermaßen von außen erwärmt. Dabei besteht keinerlei Gefahr von unerwünschten Oxidationseffekten im Reaktorsystem. Und die Temperaturregelung mittels Bypass-Luft hat den Zusatzeffekt, dass sich die Strömungsgeschwindigkeit erhöht und somit der Wärmeübergang auf die zu erwärmenden Reaktorkomponenten verbessert.

Zweitens kann der Startbrenner zur direkten Beheizung des Reaktorsystems verwendet werden, indem der temperaturgeregelte Heißgasstrom im Haupt-Gasstrom geführt wird, der durch den Reaktionsraum des autothermen Reaktors geleitet wird, so dass dieser und die übrigen Komponenten des Reaktorsystems sehr schnell gewissermaßen von innen erwärmt werden. Da das durch die Verbrennung im Startbrenner erzeugte Wasser zur Einleitung der Reformierung genutzt werden kann, kann außerdem die

Zudosierung von Wasser in der Startphase der Reformierung vermindert werden.

Bei der direkten Beheizung gibt es mehrere Möglichkeiten für die Anordnung des Startbrenners und die Heißgasführung.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist, den temperaturgeregelten Heißgasstrom des Startbrenners über die Gemischbildungskammer in den Reaktionsraum des autothermen Reaktors zu leiten, insbesondere durch direkte Einspeisung in die Gemischbildungskammer, wodurch die Reformierungsreaktion am schnellsten in Gang gesetzt werden kann.

autothermen Reaktoren, insbesondere solche für Brennstoffzellensysteme, versieht man mit einer CO-Entfernungsvorrichtung, die eine oder mehrere Shiftstufen enthält, in denen das im Produktgas des Reaktors enthaltene Kohlenmonoxid in Kohlendioxid und zusätzlichen Wasserstoff umgewandelt wird. Zwischen dem Reaktor und der CO-Entfernungsvorrichtung durchläuft der Gasstrom einen Wärmetauscher zum Wärmeaustausch zwischen dem Produktgas des autothermen Reaktors und der Luft, die der Gemischbildungskammer zugeführt wird. In diesem Fall besteht eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darin, den temperaturgeregelten Heißgasstrom in denjenigen Teil des Wärmetauschers einzuspeisen, durch den die Luft geleitet wird.

In allen oben beschriebenen Ausführungsformen mit direkter Beheizung des autothermen Reaktors und der übrigen Komponenten des Reaktorsystems kann der Startbrenner mit Sauerstoffüberschuss betrieben werden, anders als der Startbrenner der Dampfreformierungsanlage, der in der oben erwähnten US-4 473 622 beschrieben ist und der mit einer stöchiometrischen oder mageren Brennstoff/Luft-Mischung betrieben werden muss, was die Verbrennung instabil macht, die Temperaturregelung erschwert

und leicht unerwünschte Stickoxide entstehen lässt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Startbrenner in einem Gehäuse eingebaut, in dem die Bypass-Luft außen am Startbrenner entlang strömt und das eine Mischzone zum Vermischen des aus dem Startbrenner austretende Heißgases mit der Bypass-Luft enthält. Dadurch wird die Hitze des Startbrenners auf einfache Weise vom übrigen Reaktorsystem abgeschirmt und außerdem eine stabile Temperaturregelung ermöglicht.

Wird ein flüssiger Kohlenwasserstoff oder flüssiges Kohlenwasserstoff-Derivat zur autothermen Reformierung verwendet, erniedrigt der flüssige Brennstoff die adiabate Verbrennungstemperatur des Startbrenners zusätzlich, ebenso die beinahe sofort mögliche Sofortverdampfung der Edukte, was außerdem die Entstehung von Stickoxiden bei der Verbrennung minimiert. Außerdem können irgendwelche Stickoxide durch eine Nachoxidation mittels Wasserstoff beseitigt werden, der ebenfalls sehr schnell entstehen kann.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Darin zeigen:

Fig. 1 eine Prinzipskizze eines Ausführungsbeispiels für ein autothermen Reaktorsystem mit indirekter Beheizung,

Fig. 2 eine Prinzipskizze eines Ausführungsbeispiels für ein autothermen Reaktorsystem mit direkter Beheizung,

Fig. 3 eine Prinzipskizze eines weiteren Ausführungsbeispiels für ein autothermen Reaktorsystem mit direkter Beheizung, und

Fig. 4 eine vergrößerte Prinzipskizze des in den Ausführungs-

beispielen verwendeten Startbrenners.

In Figuren 1 bis 3 ist ein autothermen Reaktorsystem in einem Gehäuse 2 eingebaut, das mit einer Wärmeisolierung 4 versehen ist. Das Reaktorsystem umfasst der Reihe nach eine Gemischbildungskammer 6, einen autothermen Reaktor 8, einen Hochtemperatur-Wärmetauscher 10, eine oder mehrere Shiftstufen 12 und einen Reformatgas-Ausgang 14.

Die Gemischbildungskammer 6 ist dafür eingerichtet, die ihr zugeführten Edukte für die autotherme Reformierung, nämlich flüssigen Kohlenwasserstoff, Wasser und Luft, in einem bestimmten Verhältnis miteinander zu vermischen und das Eduktgemisch dem autothermen Reaktor 8 zuzuführen, wie z.B. in der DE-A 100 21 815 beschrieben.

Der autothermen Reaktor 8 enthält nicht gezeigte Trägerelemente, die mit einem Katalysatormaterial versehen sind. Wenn das Eduktgemisch im Betrieb durch den autothermen Reaktor 8 strömt, wird bei einer bestimmten Temperatur ein Teil des Kohlenwasserstoffs durch den Luftsauerstoff oxidiert, wobei die bei der Oxidation frei werdende Energie gerade ausreicht, damit parallel eine Umwandlung von Kohlenwasserstoff und Wasser in ein wasserstoffreiches Gas stattfindet.

Das Produktgas des autothermen Reaktors 8 wird durch den Hochtemperatur-Wärmetauscher 10 in die Shiftstufe 12 geleitet, in der im Produktgas enthaltenes Kohlenmonoxid, das für ein dem Reaktorsystem nachgeschaltetes Brennstoffzellensystem schädlich wäre, durch eine Shiftreaktion mit Wasser weitgehend in Kohlendioxid und zusätzlichen Wasserstoff umgewandelt wird. Das wasserstoffreiche und ausreichend kohlenmonoxidarme Produktgas steht am Ausgang 14 der Shiftstufe 12 als Reformatgas zur Verfügung.

Zwischen dem autothermen Reaktor 8 und der Shiftstufe 12 durchläuft das Produktgas des autothermen Reaktors 8 den Hochtemperatur-Wärmetauscher 10, in dem ein Wärmeaustausch mit von außen zugeführter Luft 16 (Figuren 2 und 3) stattfindet, wobei die auf diese Weise vorgewärmte Luft über eine Leitung 18 als eines der Edukte der Gemischbildungskammer 6 zugeführt wird, wie in Figuren 2 und 3 mit Pfeilen eingezeichnet. Die übrigen Edukte, nämlich Wasser und Kohlenwasserstoff, können zusammen mit der Luft durch den Hochtemperatur-Wärmetauscher 10 geleitet werden, um sie vorzuwärmen und zu verdampfen. Gleichzeitig wird das Produktgas des autothermen Reaktors 8 im Hochtemperatur-Wärmetauscher 10 gekühlt, bevor es in die Shiftstufe 12 eintritt.

Die autotherme Reformierung benötigt eine Mindesttemperatur, auf die der Reaktor und ggf. weitere Komponenten erwärmt werden müssen, bevor die Wasserstofferzeugung beginnen kann, bzw. auf der sie in Betriebspausen gehalten werden müssen, damit die Wasserstofferzeugung möglichst schnell wieder aufgenommen werden kann.

Um diese Mindesttemperatur schnell und mit wenig Energie-speicheraufwand hinsichtlich Masse und Volumen zu erreichen, enthält das Reaktorsystem im Ausführungsbeispiel von Fig. 1 einen Startbrenner 20, der in Fig. 1 ganz schematisch eingezeichnet ist. Im Ausführungsbeispiel von Fig. 1 werden die zu erwärmenden Teile des Reaktorsystems von außen direkt durch das vom Startbrenner 20 erzeugte Heißgas erwärmt, um sie auf Betriebstemperatur zu bringen. Nachdem es einen Teil seiner Wärme an das Reaktorsystem abgegeben hat, wird das Heißgas des Startbrenners 20 als Abgas 19 aus dem Gehäuse 2 geleitet. Wenn das Reaktorsystem seine Betriebstemperatur erreicht hat, werden die Edukte zugeführt, und wenn die autotherme Reformierung

begonnen hat, wird der Startbrenner 20 abgeschaltet.

Damit die Katalysatormaterialien im Reaktorsystem durch den Startbrenner 20 nicht überhitzt und damit geschädigt werden, wird der Heißgasstrom des Startbrenners 20 mittels dosierter Zugabe von Bypass-Luft temperaturgeregelt. Dies kann z.B. in einem gekapselten Startbrenner 20 erfolgen, wie er schematisch in Fig. 4 gezeigt ist.

In Fig. 4 ist der eigentliche Brenner 22 in einem Brennergehäuse 24 eingebaut, in dem Bypass-Luft 26 außen am Brenner 22 entlang strömt, bevor sie zusammen mit dem aus dem Brenner 22 austretenden Heißgas in eine Mischzone 28 eintritt. In der Mischzone 28 wird die Bypass-Luft 26 möglichst homogen mit dem Heißgas vermischt, um als temperaturgeregelter Heißgasstrom 30 auszutreten und das Reaktorsystem zu erwärmen. Die Temperaturregelung erfolgt durch entsprechende Dosierung der zugeführten Bypass-Luft 26 und ggf. zusätzlich durch geeignete Dosierung der Luft 32 und des Brennstoffs 34 (Kohlenwasserstoff), die dem Brenner 22 zugeführt werden.

Statt mit indirekter Beheizung, wie in Fig. 1 gezeigt, kann das Reaktorsystem mit direkter Beheizung auf Betriebstemperatur gebracht werden, wie in Figuren 2 und 3 gezeigt.

Im Ausführungsbeispiel von Fig. 2 ist der Startbrenner 20 im Gehäuse 2 eingebaut und erzeugt aus den ihm zugeführten Edukten 36 (Luft und Brennstoff) einen Heißgasstrom, der über eine Rohrleitung 38 in den im Reformierungsbetrieb von der Luft 16 durchströmten Teil des Hochtemperatur-Wärmetauschers 10 eingeleitet wird. Somit wird in der Startphase der Heißgasstrom 30 nacheinander durch den Luft-Teil des Hochtemperatur-Wärmetauschers 10, die Gemischbildungskammer 6, den autothermen Reaktor 8, den Produktgas-Teil des Hochtemperatur-Wärmetauschers 10 und

die Shiftstufe 12 zum Reformatgas-Ausgang 14 geführt, wobei diese nacheinander erwärmt werden.

Für eine einwandfreie Oxidation im Startbrenner 20, das heißt eine temperaturstabile und schadstoffarme Verbrennung, wird dieser mindestens mit einer stöchiometrischen Brennstoff/Luft-Mischung betrieben, das heißt einem Luftlambda von 1,0, und bevorzugt mit Sauerstoffüberschuss betrieben, zum Beispiel einem Luftlambda von 1,2.

In jedem Fall enthält der in den autothermen Reaktor 8 eintretende Heißgasstrom 30 Sauerstoff, zumindest den in der Bypass-Luft enthaltenen Sauerstoff. Daher tritt in der Aufheizphase Sauerstoff aus dem autothermen Reaktor 8 aus. Dies ist unschädlich, sofern das Katalysatormaterial in der Shiftstufe 12 ein Edelmetall ist, das problemlos mit Sauerstoff in Kontakt treten kann. Daher wird jedenfalls für die direkt beheizten Ausführungsbeispiele eine Shiftstufe 12 mit Edelmetallkatalysator verwendet.

Sobald das Reaktorsystem seine Betriebstemperatur erreicht hat, wird der Startbrenner 20 abgeschaltet und wird der Gemischbildungskammer 6 das korrekte Eduktgemisch für die autotherme Reformierung zugeführt. In diesem Zeitpunkt muss der Sauerstoffgehalt des Eduktstroms exakt auf die bereitgestellte Menge Wasserdampf und Kohlenwasserstoff abgestimmt sein, da die Reformierung unterstöchiometrisch stattfindet. Daher kann es notwendig sein, zumindest gegen Ende des Aufheizens des Reaktorsystems die Menge der von außen zugeführten Luft 16 um die im Heißgasstrom 30 enthaltene Sauerstoffmenge zu vermindern, damit im richtigen Zeitpunkt das passende Eduktgemenge in den autothermen Reaktor 8 eintritt, um die autotherme Reformierung zu starten.

Allgemein heißt dies, dass bei direkter Beheizung des Reaktorsystems der luftstöchiometrische Überschuss von Sauerstoff zu beachten ist; der Sauerstoff muss in die Regelung der Luftzahl für die Reformierung einbezogen werden. Und die Temperatur des Heißgasstroms 30 darf natürlich nur so weit mittels der Bypass-Luft 26 heruntergeregelt werden, wie der Sauerstoffgehalt keine unerwünschten Oxidationsreaktionen hervorruft.

Das Ausführungsbeispiel von Fig. 2 hat den Vorteil, dass nach Erreichen der Betriebstemperatur sofort mit Wasserüberschuss gefahren werden kann, da der Wasserdampf im bereits warmen Hochtemperatur-Wärmetauscher 10 nicht auskondensieren kann. Bei Zugabe von separater Luft direkt vor der Shiftstufe 12 oder den ggf. mehreren Shiftstufen kann dann mittels diesem Luft-sauerstoff und dem reformierten Wasserstoff direkt eine Oxidation in der Shiftstufe durchgeführt werden, die mit Hilfe des mitgeschleppten Wassers kontrolliert werden kann.

Das Ausführungsbeispiel von Fig. 3 unterscheidet sich von dem Ausführungsbeispiel von Fig. 2 dadurch, dass der Startbrenner 20 direkt vor der Gemischbildungskammer 6 angeordnet ist und sein Heißgasstrom gemeinsam mit den Edukten 16 und 36 aus der Leitung 18 in die Gemischbildungskammer 6 geleitet wird. Auf diese Weise kann die Reformierungsreaktion besonders schnell gestartet werden. Die thermische Energie erwärmt zuerst die Gemischbildungskammer 6 und danach sofort den autothermen Reaktor 8, der dann sehr schnell ein wasserstoffreiches Gas anbieten kann.

Indem man den Hochtemperatur-Wärmetauscher 10 mit gewissen katalytischen Eigenschaften versieht, zum Beispiel mit einer Teilbeschichtung aus Platin, und Sauerstoff in den Hochtemperatur-Wärmetauscher 10 einleitet, kann man den im Ausführungsbeispiel von Fig. 3 schon in der Startphase erzeugten Wasser-

stoff verbrennen. Dadurch entsteht nicht nur zusätzliche Verbrennungswärme zur weiteren Erwärmung des Hochtemperatur-Wärmetauschers 10 bzw. der Shiftstufe 12, sondern es werden außerdem Stickoxide beseitigt, die aufgrund der im Startbrenner stattfindenden Verbrennung im Heißgasstrom 30 vorhanden sind.

der temperaturgeregelter Heißgasstrom (30) des Startbrenners (20) in den Reaktionsraum des autothermen Reaktors (8) geleitet wird.

4. Reaktorsystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der temperaturgeregelter Heißgasstrom (30) des Startbrenners (20) über die Gemischbildungskammer (6) in den Reaktionsraum des autothermen Reaktors (8) geleitet wird.

5. Reaktorsystem nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der temperaturgeregelter Heißgasstrom (30) des Startbrenners (20) direkt in die Gemischbildungskammer (6) eingespeist wird.

6. Reaktorsystem nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Wärmetauscher (10) zum Wärmeaustausch zwischen dem Produktgas des autothermen Reaktors (8) und der Luft (16), die der Gemischbildungskammer (6) zugeführt wird, und dadurch, dass der temperaturgeregelter Heißgasstrom (30) in denjenigen Teil des Wärmetauschers (10) eingespeist wird, durch den die Luft geleitet wird.

7. Reaktorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Startbrenner (20) mit Sauerstoffüberschuss betrieben wird.

8. Reaktorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Startbrenner (20) ein Gehäuse (24) aufweist, in dem ein Brenner (22) eingebaut ist, so dass zwischen dem Gehäuse (24) und dem Brenner (22) Bypass-Luft (26) strömen kann, und eine Mischzone (28) zum Vermischen des aus dem Brenner (22) austretenden Heißgases mit der Bypass-Luft (26) enthält.

9. Reaktorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Kohlenwasserstoff oder das Kohlenwasserstoff-Derivat

bei Raumtemperatur flüssig ist.

10. Verwendung eines Reaktorsystems nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem brennstoffzellengetriebenen Kraftfahrzeug.

Fig. 1

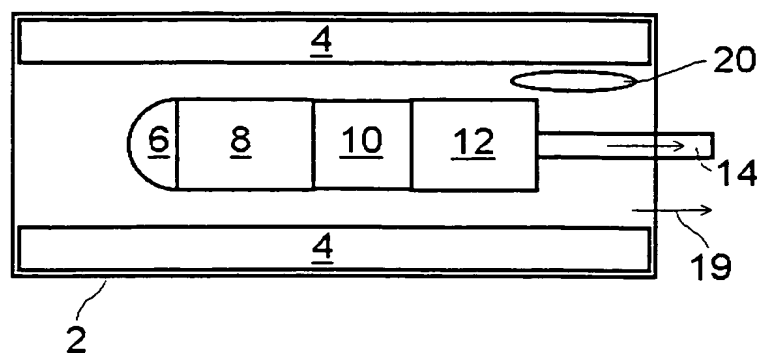


Fig. 2

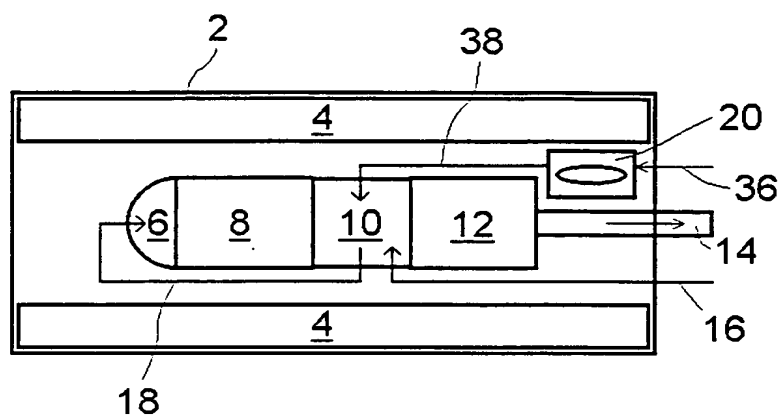


Fig. 3

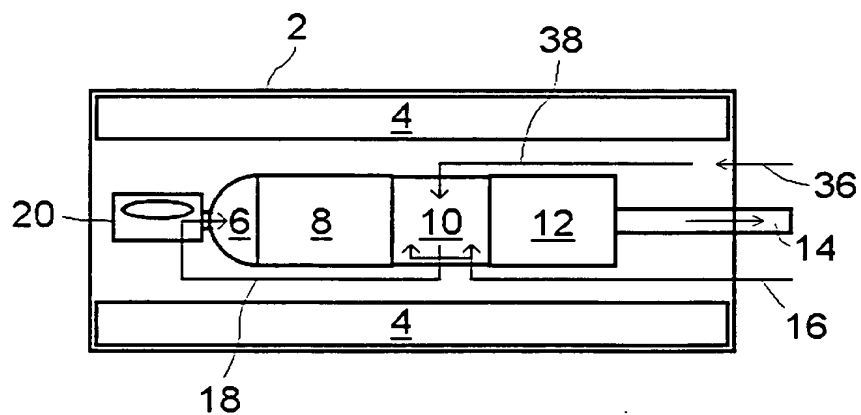
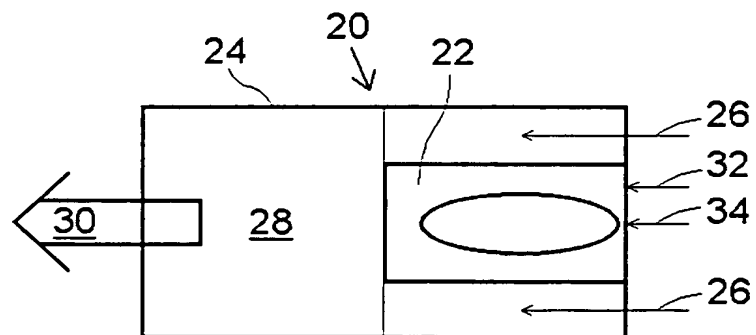


Fig. 4

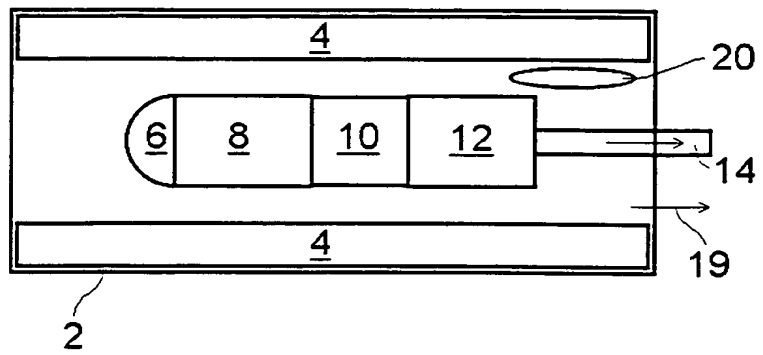


Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Reaktorsystem zur Wasserstoff-erzeugung aus einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoff-Derivat durch autotherme Reformierung, mit einer Gemisch-bildungskammer (6) zur Bildung eines Gemisches aus dem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoff-Derivat mit Wasser und Luft, einem autothermen Reaktor (8), der ein Katalysatormaterial enthält, zur gleichzeitigen Oxidation und Dampfreformierung des Gemisches, und einer Heizung zur Erwärmung des Reaktorsystems auf Betriebstemperatur. Gemäß der Erfindung ist die Heizung zur Erwärmung des Reaktorsystems auf Betriebstemperatur ein temperatur geregelter Startbrenner (20), in dem der Kohlenwasserstoff oder das Kohlenwasserstoff-Derivat mit Luft verbrannt wird. Außerdem wird die Temperatur des aus dem Startbrenner (20) austretenden Heißgases durch dosierte Luftzugabe (26) auf einen Wert nahe oder unterhalb der Schädigungstemperatur des Katalysatormaterials geregelt, bevor das Heißgas (30) mit dem Reaktorsystem in Kontakt gebracht wird.

(Fig. 1)

Fig. 1





Creation date: 01-12-2004
Indexing Officer: ESHASH - EGRAM SHASH
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 10643620

Legal Date: 12-11-2003

No.	Doccode	Number of pages
1	FRPR	3
2	OATH	2

Total number of pages: 5

Remarks:

Order of re-scan issued on